

DERWENT-ACC-NO: 1979-83096B  
DERWENT-WEEK: 197946  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Laminated prod. having high electroconductivity - prepd.  
by sandwiching  
metal film layer and transparent substrate between layers of high  
refractivity  
transparent dielectric film

PATENT-ASSIGNEE: TEIJIN LTD[TEIJ]

PRIORITY-DATA: 1978JP-0035569 (March 29, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
PAGES	MAIN-IPC		
JP 54127990 A	October 4, 1979	N/A	000
N/A			
JP 86009143 B	March 20, 1986	N/A	000
N/A			

INT-CL (IPC): B32B007/02; B32B009/00 ; B32B015/08 ;  
B32B033/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP54127990A

BASIC-ABSTRACT: Metal film layer (e.g. of Ag or Ag-Cu alloy, of  
thickness  
50-500 angstroms) and a transparent substrate (e.g., PET,  
polycarbonate, etc.)  
are sandwiched between layers of highly refractive transparent  
dielectric film  
(e.g. TiO<sub>2</sub> derived, e.g. from an alkyl titanate, SiO<sub>2</sub> or ZnO),  
>=1 layer of  
which comprises a layer formed physically of thickness <=100  
angstroms in  
direct contact with the metal film layer and a layer formed  
chemically of  
thickness >=30 angstroms.

Laminated prods. having high electroconductivity, selective light  
transmission  
and high durability are prepd. inexpensively.

TITLE-TERMS:

LAMINATE PRODUCT HIGH ELECTROCONDUCTING PREPARATION SANDWICH  
METAL FILM LAYER  
TRANSPARENT SUBSTRATE LAYER HIGH REFRACT TRANSPARENT DIELECTRIC  
FILM

DERWENT-CLASS: A23 A32 A94 P73

CPI-CODES: A09-A02; A09-A03; A11-B09D; A12-S06C;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0229 1291 1292 1319 1462 2429 2439 2440 2482 2499  
2514 2551 2588

2595 2654 2728 2729

Multipunch Codes: 011 03- 143 144 155 157 158 163 166 169 170 171  
431 435 445

466 47& 472 477 494 506 509 516 517 523 575 596

CLIPPEDIMAGE= JP354127990A  
PAT-NO: JP354127990A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54127990 A  
TITLE: LAMINATE

PUBN-DATE: October 4, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YONEMURA, ARITAMI  
SOBAJIMA, SHIGENOBU  
CHIBA, KIYOSHI  
ARAKAWA, TAMIO  
YATABE, TOSHIAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TEIJIN LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP53035569

APPL-DATE: March 29, 1978

INT-CL (IPC): B32B015/08; B32B033/00  
US-CL-CURRENT: 428/215, 428/333, 428/500

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture a transparent laminate having excellent durability and selective light transmission properties, at a low cost, by forming a thin metal layer between thin transparent dielectric layers having high refractive index, and laminating the product onto a transparent base.

CONSTITUTION: A laminate is prepared by laminating (A) a transparent base, e.g. polyethylene terephthalate film, etc., with (B) a thin laminate comprising (1) thin transparent dielectric layers having high refractive index and a thickness of pref.  $100 \sim 500$   $\text{\AA}$ ; and comprising (a) layers prepared by a physical method such as vacuum deposition and having a thickness of  $\leq 100$   $\text{\AA}$ ; (pref. titanium oxide layer having a thickness of  $10 \sim 50$   $\text{\AA}$ ), and (b) layers prepared by a chemical method such as thermal decomposition and having a thickness of  $\geq 30$   $\text{\AA}$ ; (pref. titanium oxide layer derived

from an alkyl titanate), as the outer layers, and (2) a thin metal layer (pref. thin silver film having a thickness of  $100 \sim 200$   $\text{\AA}$ ) as the inner layer, wherein the layer (a) is in contact with the layer (2).

USE: Heat-shielding films, etc.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑩日本国特許庁(JP)  
⑫公開特許公報(A)

⑪特許出願公開  
昭54—127990

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 32 B 15/08 //  
B 32 B 33/00

識別記号 ⑭日本分類  
25(9) A 3

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)10月4日  
6681—4F  
7179—4F

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭積層体

⑯特 願 昭53—35569  
⑯出 願 昭53(1978)3月29日  
⑯発 明 者 米村有民  
日野市平山3—18—5  
同 側島重信  
八王子市めじろ台1—34—12  
同 千葉潔

新座市あたご3—12—28  
⑯発 明 者 荒川民雄  
日野市西平山5—49—29  
同 谷田部俊明  
日野市東豊田3—7—1  
⑯出 願 人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑯代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

積 層 体

2. 特許請求の範囲

1. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C)によりはさまれた金属薄膜層(B)と透明基体(A)とからなる積層体において、該透明高屈折率誘電体薄膜層(C)の少なくとも一層が、

(I) 物理的方法により形成された100 Å以下の層(C-1)と

(II) 化学的方法により形成された30 Å以上の層(C-2)

とからなり、且つ該薄膜層(C-1)が金属薄膜層(B)と積層していることを特徴とする積層体。

2. 金属薄膜層(B)が、銀或いは銀と銅とからなる薄膜である特許請求の範囲第1項記載の積層体。

3. 金属薄膜層(B)が、50 Å～500 Åの膜厚

を有する薄膜である特許請求の範囲第1項或いは第2項記載の積層体。

4. 金属薄膜層(B)が100 Å～200 Åの膜厚を有する薄膜である特許請求の範囲第1項或いは第2項記載の積層体。

5. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C-1)が、酸化チタン、酸化硅素及び酸化亜鉛より成る群から選ばれた化合物よりなる特許請求の範囲第1項～第4項記載のいずれかの積層体。

6. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C-1)が膜厚10 Å～100 Åである特許請求の範囲第1項～第5項記載のいずれかの積層体。

7. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C-1)が膜厚10 Å～50 Åである特許請求の範囲第1項～第5項記載のいずれかの積層体。

8. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C-2)がアルキルシタネートから誘導された酸化チタンよりなる特許請求の範囲第1項～第7項記載のいずれかの積層体。

9. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C)が、膜厚100

$\text{\AA}$  ~  $500\text{\AA}$  である特許請求の範囲第1項 ~ 第8項記載のいずれかの積層体。

10. 透明基体(A)がポリエチレンテフタレート、ポリカーボネートのフィルム又はシートである特許請求の範囲第1項 ~ 第8項記載のいずれかの積層体。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は積層体に関する。更に詳細には特定の構成にすることによつて、経済的に安価で且つ耐久性の優れた導電性及び選択光透過性を有する透明積層体に関する。

近年、液晶ディスプレイ用電極、電場発光体用電極、光導電性感光体用電極、帯電防止層、発熱体等のエレクトロニクス分野に、又、太陽エネルギー集熱器、温水器、太陽熱発電、グリーンハウス・建物等の熱遮断膜等のエネルギー有効利用の分野に導電性及び選択光透過性を有する透明積層体の需要が期待され、かかる積層体として金属薄膜層をめ屈折率誘電体薄膜層で挟んだ三層の薄膜と適当な基体とを組合せた

ものが提案されている。

例えば米国特許第3698946号明細書には、無機或いは有機の基板に真空中で酸化チタンをデポジットし、その上に同じく真空中で金属をデポジットし、更にその上に真空中で酸化チタンをデポジットする方法が記載されており、又、米国特許第3962488号明細書には酸化チタン層として特定の酸化状態のものを $200\text{\AA}$  ~  $500\text{\AA}$ の厚さに形成せしめることが述べられ、又、特開昭51-86841号公報には種々の酸化物を $180\text{\AA}$ の厚さに形成せしめることが、米国特許法4020389号明細書には $400\text{\AA}$  ~  $600\text{\AA}$ 、特公昭47-6315号公報には $70\text{\AA}$  ~  $550\text{\AA}$ の厚さに形成せしめることが記載されている。これらはいずれも真空蒸着法とか、スパッタリング法とかの物理的方法によつて高屈折率誘電体薄膜層を形成せしめるものである。ところで、かかる三層構造の積層体によつて選択光透過性を発現させる為には、各層の膜厚はもちろん各構成体の屈折率にもよるのである

が、種々の性能上から最も好ましいとされている銀を金属層とした場合高屈折率誘電体薄膜層の膜厚は通常 $100\text{\AA}$ 以上は必要とされ、好ましくは更に大なる膜厚のものであるとされている。ところで、かかる膜厚を真空蒸着法やスパッタリング法等で形成せしめる為には、高真空下の操作であること、及び膜形成速度が小さいこと等から莫大な設備を必要とする為経済的観点から更なる改良が望まれていた。

本発明者らは、高屈折率誘電体薄膜の形成に関し、経済的方法を達成すべく鋭意研究の結果、物理的方法により形成された高屈折率誘電体薄膜層及びそれを構成要素とする積層体は、該薄膜層の膜厚が減少するにつれその耐久性は低下するものの、ある膜厚より更に減少せしめると、再びその耐久性は向上してゆくという驚くべき事実を発見し、従つて物理的方法により形成された極く薄い高屈折率誘電体層と、化学的方法により形成された高屈折率誘電体層とを組合せることにより、その諸性能を損うことなく極め

て経済的に該積層体を形成しうることを見出し本発明に到達したものである。

即ち本発明は、

1. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C)によりはさまれた金属薄膜層(B)と透明基体(A)とからなる積層体において、該透明高屈折率誘電体薄膜層(C)の少くとも一層が

(i) 物理的方法により形成された $100\text{\AA}$ 以下の層(C-1)と

(ii) 化学的方法により形成された $30\text{\AA}$ 以上の層(C-2)

とからなり、且つ該薄膜層(C-1)が金属薄膜層(B)と接触していることを特徴とする積層体であり、又

2. 金属薄膜層(B)が銀或いは銀と銅とからなる薄膜である上記第1項記載の積層体、

3. 金属薄膜層(B)が $50\text{\AA}$  ~  $500\text{\AA}$ の膜厚を有する薄膜である上記第1項或いは第2項記載の積層体、

4. 金属薄膜層(B)が $100\text{\AA}$  ~  $200\text{\AA}$ の膜厚

を有する薄膜である前記第1項成いは第2項記載の積層体、

5. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C-1)が、酸化チタン、酸化鉛及び酸化亜鉛より成る群から選ばれた化合物よりなる前記第1項～第4項記載のいずれかの積層体、
6. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C-1)が膜厚 $10\text{Å} \sim 1000\text{Å}$ である前記第1項～第5項記載のいずれかの積層体、
7. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C-1)が膜厚 $10\text{Å} \sim 500\text{Å}$ である前記第1項～第5項記載のいずれかの積層体、
8. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C-2)がアルギルチタネートから誘導された酸化チタンよりなる前記第1項～第7項記載のいずれかの積層体、
9. 透明高屈折率誘電体薄膜層(C)が、膜厚 $100\text{Å} \sim 5000\text{Å}$ である前記第1項～第8項記載のいずれかの積層体、
10. 透明基体(A)がポリエチレンテレフタレート、

富み、しかも加工し易いという利点を有する。一方、ガラス板は平面性が高く、又プラスチックフィルムに比して概して耐熱性が高く従つて得られる積層体もより耐熱性において優れている。

金属薄膜層(B)を形成する金属としては、金、銀、銀銅系合金、アルミニウム等があげられるが、特に銀又は銀と銅を主成分とする混合系が光学的特性からいつて好ましい。銀単独の薄膜は、透明性、反射率の点で好ましいものを与え、銀と銅の混合系は特に耐久性において好ましい積層体を与える。

金属薄膜層の膜厚は、透明導電性又は選択光透過性を有する限り特に限定されないが、通常約 $50\text{Å} \sim 800\text{Å}$ が好ましく、より充分な透明性と充分な導電性を兼有する為には $100\text{Å} \sim 200\text{Å}$ が特に好ましい。 $50\text{Å}$ 以下になると島状構造になりやすく、又 $800\text{Å}$ 以上になると透明性が損なわれる。かかる金属薄膜を形成させる手段としては、真空蒸着法、カソード

ポリカーボネートのフィルム又はシートである前記第1項～第9項記載のいずれかの積層体

である。

本発明において、透明基体(A)とは、 $400\text{nm} \sim 800\text{nm}$ の可視光に対して透明な基体であり、 $500\text{nm}$ において測定した透過率が50%以上のものが好ましく、更に好ましくは75%以上のものである。かかる基体としては、無機物であつても有機物であつても良い。無機物としては各種のガラス類及びアルミナ、マグネシア、ジルコニアなどの金属酸化物の成型物が挙げられる。又、有機物としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコールが挙げられ、これらは板状、シート状、フィルム状で使用される。

高分子のシート又はフィルムを基体として使用すると、得られる積層体が軽量で、可撓性に

スパッタリング法、イオンブレイティング法、プラズマ照射法が挙げられるが、好ましくは、真空蒸着法、カソードスパッタリング法である。

本発明において透明高屈折率誘電体薄膜層(C)を形成する高屈折率誘電体とは $889\text{nm}$ において測定した屈折率が1.4以上のものであつて、好ましくは1.6以上、更に好ましくは1.7以上のものであつて、可視光透過率80%以上、好ましくは90%以上の薄膜層を与えるものが好ましい。かかる条件を満足するものとしては、一酸化チタン、二酸化チタン、酸化ジルコン、酸化ビスマス、酸化スズ、酸化インジウム、酸化鉛及び酸化亜鉛、酸化バリウム等が挙げられる。

本発明における透明高屈折率誘電体薄膜層(C)中の物理的方法により形成された該薄膜層(C-1)を形成させる所の物理方法とは、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ照射法、イオンブレイティング法等の減圧下での表面加工法を意味する。かかる方法に供せられる高屈折

率誘電体としては、上記誘電体物質のいずれでもよいが、中でも一酸化チタン、二酸化チタン等の酸化チタン、酸化珪素、酸化亜鉛が透明性及び膜形成速度の点より好ましく、特に可視光屈折率、透明性等の光学的特性の優秀さより酸化チタンが好ましい。

これらの酸化物の薄膜は酸化物自体を蒸発源又はターゲットとして使用してもよく、又金属を蒸発源、ターゲットとして使用し、膜形成の際或いは形成後酸化してもよい。

化学的方法により形成され該薄膜層(C-2)を形成せしめる所の化学的方法としては熱分解法、気相反応法、電気めつき法、が挙げられる。

本発明における高屈折率誘電体を上記の方法で薄膜化することは公知であつて、例えば工業レアメタル(Industrial Rare Metals)[他57](1974)P26~P31(アルム社出版)やフィジクス・オブ・シン・フィルム(Physics of thin film) vol 8 (1969) P120 (Academic Press, George Hase, Rudolf E. Thun 著)に記

載されているが如き化合物を用いることにより達成される。

本発明においては、上記化学的方法により形成された高屈折率誘電体薄膜層の中でも、特にアルキルチタネートを主成分とする誘電体の有機溶剤溶液を用いて、湿式コーティング・熱加水分解法により得られた酸化チタンの薄膜層が好ましい。かかる方法によれば形成された酸化チタン薄膜がアルキルチタネートに由来する有機物、例えばアルキル基を微量含有する為、蒸体(A)として有機の高分子物質を用いた場合に、蒸体との接着性が向上し、好ましい結果を与えるのである。かかる目的に使用しうるアルキルチタネートとしては、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン酸の低級アルカノールエステル及びそれらのコンプレックス、例えばジソプロポキシチタン・ビスアセチルアセトネート等が挙げられ、就中テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートが取扱いの容易性よ

り好ましい。

アルキルチタネートから酸化チタン薄膜層をつくるには、アルキルチタネートを有機溶剤、例えばイソプロパノール、n-ブタノール、n-ヘキサン、トルエン等の炭化水素系又はアルコール系化合物又は、それらの混合溶剤、更には場合によつてアセチルアセトンの如きキレート形成能のある安定剤を添加された溶剤に、

0.1重量%~2.0重量%、好ましくは0.5重量%~1.0重量%に溶解し、該溶液を浸漬法、噴

法、スピナー法又はマシニング法等の従来公知の方法で塗布し、80℃~150℃において水の存在下、1分~1時間処理することにより達成される。膜厚は溶剤濃度及び溶剤塗布厚みを調整することにより制御され、有機物の残存量は処理温度及び処理時間を調整して制御される。残存有機物の好ましい量は該薄膜層中0.1~3.0重量%であり、特に好ましくは0.5~1.0重量%である。かくして蒸体との接着性のみならず透明性も向上させることができ

る。

本発明においては、前記の物理的方法により形成された透明高屈折率誘電体薄膜層(C-1)と、上記の化学的方法により形成された透明高屈折率誘電体薄膜層(C-2)とが特定の厚さにおいて共存する所に特徴があるのである。

即ち、本発明者らの研究によれば、真空蒸着或いはカソードスパッタリング等の物理的手段により形成された透明高屈折率誘電体薄膜層(C-1)と、例えばアルキルチタネートから形成された酸化チタン薄膜層(C-2)とからなる透明高屈折率誘電体薄膜層(C)で、銀又は銅と銅とからなる金属薄膜層(B)を(C-1)が(B)に接すべく挟んだ構成の積層体の耐久性は、該薄膜層(C-1)の膜厚が減少するにつれ、初めは次第に低下し、略180Åで最も低い値を示し、しかるのち膜厚の減少につれて再び耐久性は向上し、50Å以下では略100% (膜厚が極めて大なる点、例えば300Åの値を100%とする)に回復するのである(Fig.1参照)。



本発明者らの研究によれば(C-1)の膜厚は極めて薄く(例えば $10\text{Å}$ )でも、かかる効果が発現されるが、 $10\text{Å}$ の場合膜を形成しているかどうか疑問であり、むしろ島状構造を有しているものと理解した方が妥当である。本発明においては膜厚とは、前記の物理的手段により形成された例えば $\text{TiO}_2$ の形成物重量を全膜面積で除した重量換算膜厚を意味し、従つて特許請求の範囲及び明細書のすべてにわたつて「膜」という言葉は上記の意味を有する。従つて連続膜状であるか、島状であるか、更には半原子状であるかは問わない。

Fig.1からも明らかな如く、物理的方法により形成されるべき高屈折率誘電体薄膜層(C-1)の膜厚は $100\text{Å}$ 以下であり、好ましくは $50\text{Å}$ 以下である。膜厚の下限は特に限定はないが、かかる物理的方法を全く施さない場合は、その耐久性が向上しないので、少なくとも0は本発明に含まれない。得られる積層体の品質の安定性等からみて、 $10\text{Å}$ 以上が好ましい。

本発明は、例えば可視光線の広い領域に於いて高い透明性を示し、かつそれより長波長の熱線に対しては優れた反射性を示す選択光透過性積層体や透明電極として優れた性能を示すが、その使用形態に依り更に加工をすることも可能である。

例えば、プラスチックフィルムを基板として製造された本発明の積層体を窓に貼るためにフィルム的一面に接着剤をつける、あるいは耐摩耗性を向上させるために適当な厚さの表面保護層を設けたり、耐塵・耐性向上の為に親水性被膜を設けたり、基板を染色したり、着色樹脂層を設けたり、自動車、交通機関等の窓のデフロスターとして使用する為の電源導入部を設けるなど、応用商品に依じたさまざまな加工が可能である。

#### 実施例1

光透過 40%、厚さ $75\text{Å}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに下記の如

かかる誘電膜層(C)は、物理的方法により形成された誘電膜層(C-1)が金属薄膜層(B)に接するべく成されることにより、本発明の効果が発現されるのであつて、それは基体(A)と金属薄膜層(B)との間であつてもよく又、金属薄膜層(B)に接し基体(A)の反対側であつてもよい。しかしどちらかといえば基体(A)と金属薄膜層(B)との間の方が効果が大きい。もちろん金属薄膜層(B)の両側に設けることにより更に効果を大ならしめることもできる。

高屈折率誘電体薄膜層(C-1)と高屈折率誘電体薄膜層(C-2)との合計の膜厚は、用途や素材によつて変りうるが、一般的には $50\text{Å} \sim 1000\text{Å}$ であり、好ましくは $100\text{Å} \sim 500\text{Å}$ である。従つて本発明によれば、必要とされる高屈折率誘電体薄膜層(C)中の極くわずかに、高価な物理的方法による高屈折率誘電体薄膜層(C-1)とし、残りの大部分を安価な化学的方法で形成せしめればよく、その経済的利点には計り知れないものがある。

く第一層、第二層、第三層の順に設けた。

#### (1) 第一層

アトラフテルナクネートの4量体3部、イソプロピルアルコール65部及びノルマルヘキサン32部とからなる溶液をパーコーターで塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で5分間加熱して厚さ $300\text{Å}$ の酸化チタン層を設けた(以下、TBTコーティング法膜という)。

#### (2) 第二層

抵抗加熱方式真空蒸着で厚さ $160\text{Å}$ の銀薄膜層を設けた。

#### (3) 第三層

真空蒸着法及び第一層と同様の方式で下記の如き構成のものを作成した。

(1・1・A) 厚さ $300\text{Å}$ のTBTコーティング法膜

(1・2・B-D) 厚さ $20\text{Å}$ 、 $40\text{Å}$ 、 $60\text{Å}$ の低屈折率スペクトリング法酸化チタン膜 + 厚さ $300\text{Å}$ のTBTコーティング法膜

(1・3・E-F) 厚さ40Å, 80Åの低屈率バツ

タリング法酸化亜鉛膜+厚さ300

ÅのTBTコーティング法膜

(1・4・G-H) 厚さ40Å, 80Åの低屈率バツ

タリング法二酸化硅素膜+厚さ

800ÅのTBTコーティング法

膜

かくして得られた積層体の可視光透過率及び

表 - 1

赤外反射率を表-1に示す。

サンプル名	第一層	第二層	第三層	可視光透過率(%)	赤外反射率(%)
1・1・A	300Å TBT コーティング法膜	160Å 銀膜	300Å TBTコーティング法膜	85	97
1・2・B	"	"	低屈率タリング+ 300Å TBT TiO <sub>2</sub> 膜(20Å)+コーティング法膜	83	97
1・2・C	"	"	" (40Å)+ "	81	97
1・2・D	"	"	" (60Å)+ "	77	95
1・3・E	"	"	低屈率タリング+ ZnO膜(40Å)+ "	78	95
1・3・F	"	"	" (80Å)+ "	73	95
1・4・G	"	"	低屈率タリング+ SiO <sub>2</sub> 膜(40Å)+ "	72	95
1・4・H	"	"	" (80Å)+ "	72	95

かくして得られた積層体を120℃に恒温設定したギヤ老化試験器に入れその耐熱性をテストした。耐熱劣化を赤外光反射率の変化で追跡し反射率が初期値の80%以下になる時迄の時間を劣化時間として求めた。

この結果を表-2に記す。

表 - 2

サンプル名	劣化時間(HR)
1-1-A	50
1-2-B	210
1-2-C	210
1-2-D	230
1-3-E	150
1-3-F	180
1-4-G	120
1-4-H	170

## 実施例2

実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルム上に、アトラブチルチタネートの4

量体3部、イソプロピルアルコール65部及びノルマルヘキサノール32部からなる溶液をバコータで塗布し、110℃に3分間加熱して厚さ250Åの酸化チタン層を設け、更に低屈率バツタリング法によつて酸化チタンをターゲットして酸化チタン薄膜を20Å, 40Å, 60Åの各膜厚となる様に設け第一層としての複合透明高屈折率誘電層を形成した。

第二層として厚さ160Åの銀からなる薄膜層を抵抗加熱方式で真空蒸着して設け、第三層として厚さ300Åの酸化チタン層を実施例1と同様な方法で形成した。

得られた積層体を実施例1で述べたと同様な方法で耐熱劣化特性を試験した。

結果を表-3に記す。

表 - 3

サンプル名	第一層、複合透明高屈折率誘電体層	可視光透過率	赤外光反射率	劣化時間 (HR)
2-1-A	TiO <sub>2</sub> (アトラプナルチタネート) + TiO <sub>2</sub> (20Å)	83%	97%	220
2-1-B	" " + TiO <sub>2</sub> (40Å)	81%	97%	240
2-1-C	" " + TiO <sub>2</sub> (60Å)	78%	97%	250

## 実施例 3

実施例 2 と同様な方法で第一層の複合透明高屈折率誘電層と第三層を設けた。

第二層としては厚さ 180 Å の銀及び銅よりなる導膜層 (銅 9 重量%, 銀 91 重量%) を銀-銅系合金 (銀 70%, 銅 30%) を用い抵抗加熱方式で真空蒸着して設けた。

また比較のため第一層と第三層を実施例 1 の (1) と (4) の (1+2+B-D) と同様な方法で設け、第二層として上記の銀及び銅よりなる導膜層を設けた積層体を構成した。

かくして得られた積層体を実施例 1 と同様な方法で熱劣化特性を試験した。

180 Å の銀及び銅よりなる導膜層 (銅 8 重量%, 銀 92 重量%) を設けた。

更に第三層として低屈折率スパッタリングにより酸化チタンをターゲットとして膜厚 20 Å の酸化チタン薄膜を形成し更に実施例 1 と同様な組成のアトラプナルチタネートを塗布し膜厚 270 Å の酸化チタン層を形成した。第三層である複合透明高屈折率誘電層の膜厚は 290 Å となった。

かくして得られた基板上に 5 層形成された積層体を実施例 1 と同様な方法で耐熱劣化特性を試験した。結果を表 - 5 に記した。

また、上記の結果と比較するために第二層は本実施例と同一構成、同一膜厚で、第一層、第三層を実施例 1 - (1) と同様な組成のアトラプナルチタネートを塗布し膜厚 300 Å とした酸化チタン層を有する積層体を構成し耐熱劣化特性を試験した。結果は表 - 6 に記した。

結果を表 - 4 に記す。

表 - 4

サンプル名	第一層、複合透明高屈折率誘電体層	可視光透過率	赤外光反射率	劣化時間 (HR)
3-A	TiO <sub>2</sub> (アトラプナルチタネート) + TiO <sub>2</sub> (20Å)	81%	97%	250
3-B	" " + TiO <sub>2</sub> (40Å)	78%	97%	280
3-C	" " + TiO <sub>2</sub> (60Å)	76%	97%	280
3-D (比較例)	TiO <sub>2</sub> (アトラプナルチタネート)	82%	97%	100

## 実施例 4

実施例 2 と同様な方法で第一層の複合透明高屈折率誘電層を設けた。スパッタリングで得られた酸化チタン薄膜の膜厚は 20 Å, 40 Å, 60 Å であり、アトラプナルチタネートの塗布により得られた酸化チタン層の膜厚は 250 Å であつた。第一層の複合透明高屈折率誘電層の膜厚は各々 270 Å, 290 Å, 310 Å となつた。

実施例 3 と同様な方法で第二層として厚さ

表 - 5

サンプル名	可視光透過率	赤外光反射率	劣化時間 (HR)
4-A	81%	95%	380
4-B	79%	95%	390
4-C	78%	95%	430
4-D (比較例)	82%	95%	110

## 実施例 5

実施例 1 で用いたポリエチレンテレフタレートフィルム上にアトラプナルチタネートの 4 重体 3 部、イソプロピルアルコール 65 部及びノルマルヘキサン 32 部からなる溶液をバーコートで塗布し 110 °C に 3 分間加熱して 300 Å の酸化チタン層を設け、第一層とした。更に第二層として実施例 3 と同様な方法で銀及び銅からなる導膜層を膜厚 165 Å で設けた。第三層としては第一層と同様な方法で厚さ 300 Å の酸化チタン層を形成した。更に第三層上に保護層として低屈折率マグネトロンスパッタリング法に

よりTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をターゲットとして酸化チタン薄膜を各膜厚20 Å, 40 Å, 60 Åで設けた。

かくして得られた積層体を実施例1と同様な方法で熱劣化特性を試験した。

結果を表-6に記す。

表 - 6

サンプル名	保護膜膜厚	可視光透過率	赤外光反射率	劣化時間 (HR)
5-A	TiO <sub>2</sub> (20Å)	82%	97%	100
5-B	" (40Å)	80%	97%	90
5-C	" (60Å)	77%	97%	100

#### 実施例6

実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルム上にアトラパチチネートの4量体3部、イソプロピルアルコール6.8部及びノルマルヘキサン2.2部からなる溶液をバーコートで塗布し120℃に5分間加熱して厚さ250 Åの酸化チタン層を設け、更に実施例5と同様な方法で第二層として厚さ160 Åの銀及び銅

開昭54-127997(B)

よりなる薄膜層(銅9重量%, 銀91重量%)を銀・銅系合金(銀70%, 銅30%)を用い抵抗加熱方法で真空蒸着して設けた。

第三層としては低温スパッタリング法によりTiO<sub>2</sub>をターゲットとしてTiO<sub>2</sub>薄膜を厚さそれぞれ10 Å, 20 Å, 40 Å, 80 Å, 100 Å, 160 Å, 300 Åで設け、更に複合透明高屈折率誘電体として誘電率が300 Å ± 15 Åとなる様に上記第一層を設けたと同様の方法でアトラパチチネートからの酸化チタン膜を形成せしめ積層体を構成した。

かくして得られた積層体を90℃に設定したギヤ老化試験器に入れ、その耐熱性をテストした。熱劣化を赤外光反射率の変化で追跡し、反射率が初期値の80%以下になるまでの時間を劣化時間として求めた。

Fig. 1にこの結果を図示する。横軸は低温スパッタリングによつて形成されたTiO<sub>2</sub>層の膜厚であり、縦軸は低温スパッタリングによつて形成されたTiO<sub>2</sub>層の膜厚300 Åのサンプルの耐

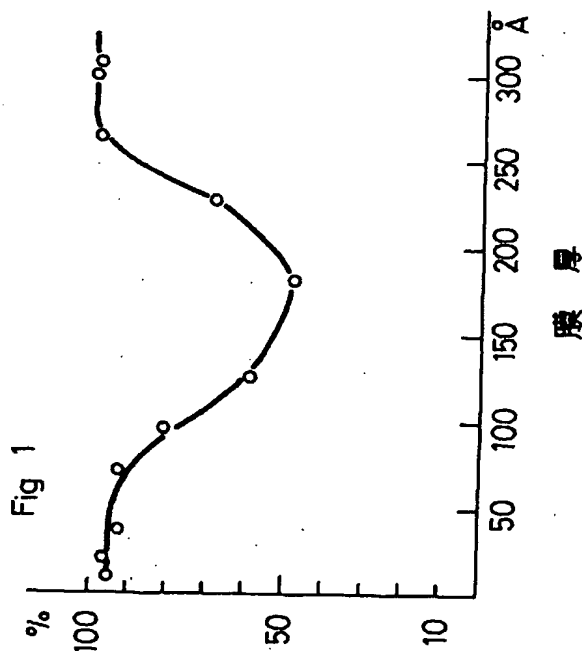
熱劣化時間を100としたときの各サンプルの耐熱劣化時間の比をとつたものである。

サンプル名	低温スパッタリングによるTiO <sub>2</sub> の膜厚(Å)	銀合金膜厚(Å)	初期赤外光反射率(10μ)	劣化時間(HR)
6-A	10	312	95%	660
6-B	20	310	93	670
6-C	40	298	95	610
6-D	80	305	98	550
6-E	100	287	93	520
6-F	160	305	98	340
6-G	300	300	98	700

#### 4. 図面の簡単な説明

Fig. 1は実施例6で得られた結果を図示したものである。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田 純 博



手続補正書(方式)

昭和55年7月7日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願第 55 - 85569 号

2. 発明の名称

膜層体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府東区南本町1丁目11番地

(300) 希人株式会社

代表者 大屋 晋三

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯野ビル)

希人株式会社内

(7726) 弁護士 前田 純博

連絡先 (200) 4431 品山 邸

5. 補正命令の日付 昭和55年6月27日

6. 補正の対象

明細書の「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

明細書第29頁下より4行目、「Fig. 1」を「第1図」に訂正する。

以上